



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO

Determinação de níquel e cobalto em suspensões de lodo de esgoto por
espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e
atomização em forno de grafite

Acadêmico: Maikon Luiz Pedroso
Orientadora: Profa. Dra. Vera Lucia Frescura Azzolin Bascuñan

Florianópolis, Agosto de 2006.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
QMC5510 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO

Determinação de níquel e cobalto em suspensões de lodo de esgoto por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite

Maikon Luiz Pedroso

Relatório apresentado ao Curso de
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina – UFSC, para a obtenção da
aprovação na disciplina QMC5510 –
Estágio Supervisionado Sob
orientação da Profa. Dra. Vera Lucia
Frescura Azzolin Bascuñan.

Florianópolis, Agosto de 2006.

“O verdadeiro lutador nunca se deixa abalar diante das dificuldades. Tornando-se assim o herói de sua própria vida. E não existe para ele prêmio maior do que a consciência de estar sempre cumprindo o seu dever, com uma força de vontade que torna superior a qualquer desafio”.

Este trabalho é dedicado
a Deus, a meus pais Luiz e Neiva
minha irmã Izoé e minha namorada
Silvia pelo apoio e dedicação durante
a elaboração desse trabalho.

Agradecimentos

A minha família pelo apoio, dedicação, e incentivo dispostos a mim durante toda a minha vida.

Aos amigos e colegas de curso por ótimos momentos durante todos esse anos.

A professora Vera Lucia Frescura Azzolin Bascuñan, pela orientação, e apoio.

Aos amigos do Laboratório; Tatiana, Tatiane, Ingrid, Luciano. Alessandra, Daiane, Daiane, Charles, Jairo, Mirela e Fabio que colaboraram para o desenvolvimento do trabalho e para tornar o Laboratório um lugar mais agradável.

A minha namorada pelo auxílio e pela paciência nesses meses.

Ao Daniel, pela compreensão e inigualável sabedoria, sem ele esse trabalho não poderia ser desenvolvido.

Em especial a Deus pela atuação direta nesses anos.

Sumário

Lista de Figuras.....	iii
Lista de tabelas.....	iv
Lista de abreviaturas.....	v
Objetivos.....	1
Resumo.....	2
1. Introdução.....	3
1.2. Metais Tóxicos.....	4
1.2.1 Efeitos na Saúde.....	5
1.2.2. Metais de Interesse do trabalho.....	7
1.2.2.1.Níquel.....	7
1.2.2.2.Cobalto.....	7
1.3. Natureza dos Efluentes Industriais.....	8
1.3.1.Efluentes Líquidos.....	8
1.3.2. Efluentes Sólidos.....	8
1.3.3.Efluentes Gasosos.....	9
1.3.3.1Tratamento de Efluentes.....	9
1.4. Espectrometria de absorção atômica.....	10
1.4.1. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS).....	11
1.4.2. Medida e Correção de Fundo.....	13
1.4.3. Principais Vantagens da HR – CS AAS.....	14
2. Materiais e Métodos.....	16
2.1. Instrumentação.....	16
2.2. Reagentes e amostras de referência.....	17

2.3. Preparo das Suspensões.....	18
3. Resultados e Discussão.....	19
3.1. Otimização da Temperatura de Pirólise para Ni e Co.....	19
3.2. Efeito da Correção para Eventos Contínuos.....	20
3.3. Correção de fundo por Mínimos Quadrados (LSBC).....	23
3.4. Resultados e Parâmetros de Mérito.....	31
4. Conclusão.....	35
5. Referências Bibliográficas.....	36

Lista de Figuras

Figura 1. Figura esquemática do HR-CS AAS

Figura 2. Lâmpada de arco curto de Xe.

Figura 3. Curvas de pirólise para Ni

Figura 4. Curvas de pirólise para Co

Figura 5. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725nm) em BCR 146R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 300 °C).

Figura 6. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) em BCR 144R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 300 °C).

Figura 7. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725nm) em BCR 144R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 1100 °C).

Figura 8. Sinal de Ni em BCR 144R sobreposto por fundo de SiO

Figura 9. Sinal de Ni na amostra BCR 144R com e sem LSBC

Figura 10. Sinal da Solução de Calibração aquosa de 5 ng de Ni e 0,8 ng de Co

Figura 11 Ni BCR 144R; sobreposição de sinais transientes (pixel central ± 2 ; 231,096 nm)

Figura 12. Sinal transiente do Ni sobreposto com do fundo nos pixels centrar e ± 1 (231,234 nm)

Figura 13. Sinal do Ni em BCR 144R cm e sem LSBC no pixel 322 (321,234 nm)

Figura 14. Sinal de Co em BCR 144R com pouca ou nem uma sobreposição com o fundo

Figura 15. Sinal de Co em BCR 146R com pouca ou nem uma sobreposição com o fundo

Figura 16. Gráfico de erros para medidas com e sem LSBC

Lista de tabelas

Tabela 1. Programa de temperatura aplicada para amostras de suspensão aquosa para a determinação de níquel e cobalto.

Tabela 2. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Ni em suspensão de BCR 144R por HR-CS AAS. Valor certificado: $47,7 \pm 1,1 \mu\text{g g}^{-1}$

Tabela 3. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Ni em suspensão de BCR 146R por HR-CS AAS. Valor certificado: $69,7 \pm 4,0 \mu\text{g g}^{-1}$

Tabela 4. Inclinação, coeficiente de correlação linear (R), massa característica (m_0) e limite de detecção (LOD) para determinação de Ni por HR-CS AAS

Tabela 5. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Co em suspensão de lodo de esgoto certificado por HR-CS AAS

Tabela 6. Inclinação, coeficiente de correlação linear (R), massa característica (m_0) e limite de detecção (LOD) para determinação de Co por HR-CS AAS

Lista de abreviaturas

HR-CS AAS: Espectrometria de absorção atômica com de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

AAS: Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

LS: Fonte de linha (line source)

LS AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

DEMON: Monocromador de duplo echelle (double-echelle monochromator)

CCD: Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

S/N: Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)

BCR: Bureau Community of Reference

LSBC: correção de fundo por mínimos quadrados (least-squares background correction)

CP: Pixel central (center pixel)

CP \pm 1: Pixel central \pm 1 (center pixel \pm 1)

R: Coeficiente de correlação linear

LOD: Limite de detecção (limit of detection)

m₀ : Massa característica

Objetivos

Este trabalho (de conclusão de curso) tem como objetivo principal a determinação de Ni e Co em amostras certificadas de referências de lodo de esgoto de origem industrial e doméstica sob forma de suspensões, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR – CS AAS).

Resumo

Neste trabalho será descrito o procedimento para determinação de Ni e Co por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) com amostragem por suspensão em dois materiais certificados de referência de lodo de esgoto de origem doméstica e industrial. A determinação de Ni foi realizada em duas linhas secundárias, em 231,096 nm e 231,235 nm, simultaneamente, e a determinação de Co foi realizada na linha principal, em 240,752 nm. A otimização da temperatura na etapa de pirólise mostrou que o uso de temperaturas acima de 1700 °C resultam em diminuição do sinal do analito; entretanto, o uso de modificadores químicos foi dispensado. A temperatura de atomização adotada para a atomização do Ni e Co foi de 2500 °C. Foi utilizada a correção automática para eventos contínuos, que afeta todos os pixels ao mesmo tempo, que constitui um dos sistemas de correção do HR-CS AAS. Um pronunciado fundo estruturado foi observado na região da linha espectral do Ni, causado pelo espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina de SiO. Após correção com algoritmo de mínimos quadrados, onde um espectro de referência é gerado, proveniente do fundo estruturado artificial, e subtraído do espectro obtido a partir da amostra, o sinal resultante continha apenas o sinal atômico, proveniente de Ni e de duas linhas secundárias de Fe e Co, sobrepostas. A determinação ocorreu com e sem a correção por mínimos quadrados, e foi demonstrado que especialmente para a linha secundária em 231,234 nm os resultados após a correção reduzem significativamente o erro relativo ao valor certificado, com resultados mais representativos para avaliação em três pixels. Na região espectral para Co, há presença de fundo estruturado de pequena magnitude, proveniente principalmente de moléculas de PO. Entretanto, o efeito deste fundo estruturado mostrou-se negligenciável. A determinação foi realizada avaliando o pixel central e três pixels (central ± 1). Limites de detecção para Ni de 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (231,096 nm) e 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (231,235 nm) e de 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Co foram obtidos.

1. Introdução

O crescimento industrial no Brasil vem sendo encarado como a salvação de um povo que precisa de renda, melhores condições de saúde e uma expectativa de vida aliada a um objetivo. Este crescimento vem sendo observado nas grandes cidades do Brasil e em especial em Santa Catarina.¹

Junto a este crescimento desordenado, sentimos a necessidade de garantir que nossos rios e solos estejam 100% seguros contra efluentes poluidores, mas o que observamos é que esse desenvolvimento tão esperado gera como consequência um grande despejo de compostos indesejáveis no meio ambiente, causando danos à vida animal e vegetal. Desta forma, apesar dos bens minerais contribuírem para o desenvolvimento industrial, são, também, fontes poluidoras quando lançados em grande quantidade ao meio ambiente, pois estes, saturam ambientes e inviabilizam a sustentação da vida ou mesmo o desenvolvimento local dela.¹

Aliado a isso vem a preocupação com a água disponível para o consumo humano e sua indiscutível importância, pois sem ela não haveria vida na forma que conhecemos. Nos últimos tempos, a água se tornou uma das grandes questões a ser solucionada no planeta Terra. Existem previsões de que esse mineral precioso se tornará escasso. O Brasil é particularmente rico em recursos hídricos, destacando-se a região amazônica que conhecida não somente por sua biodiversidade, mas também por possuir o maior manancial do mundo. O Rio Amazonas possui cerca de 80% da água doce do Brasil.¹

O lançamento dos efluentes industriais e domésticos, o intemperismo e outros processos pedogênicos que sobre a rocha matriz depositam os elementos-traço podem propiciar um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados. A isso se dá o nome de poluente. Mas essas não são as únicas fontes que geram esse tipo de elementos, eles ainda podem ser incorporados aos ambientes naturais por microrganismos, decomposição de restos de animais e fontes antropogênicas.²

Os metais, em grande concentração, merecem maior preocupação principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos. Nos últimos anos, tem aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática.³

Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Assim sendo, a determinação de metais-traço em sedimentos permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos.³

A ação química dos metais pesados tem despertado grande interesse ambiental. Isso se deve, em parte, ao fato de não possuírem caráter de biodegradação, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meios de condução, podendo-se acumular na biota aquática em níveis elevados. Vários trabalhos têm voltado seu interesse para a quantificação de metais pesados em sedimentos, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas.³

1.2. Metais Tóxicos

Os metais são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Normalmente apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos. Quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais.⁴

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes

quantidades de chumbo eram obtidas de minérios como subproduto da fusão da prata. É provável que este tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem.⁴

Os metais diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminuiu significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta.⁴

A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais.⁴

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos se ingeridos em altas concentrações.⁴

1.2.1. Efeitos na Saúde

A maioria dos organismos vivos só precisa de alguns metais e em doses muito pequenas. Tão pequenas que se costuma chamá-los de micronutrientes, como é o caso do zinco, do magnésio, do cobalto e do ferro (constituente da hemoglobina). Estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite.⁵

Já o chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo. Tampouco desempenham funções - nutricionais ou bioquímicas - em microorganismos, plantas ou animais, o que significa que a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração. Desde que o homem descobriu a metalurgia, a

produção destes metais aumentou e seus efeitos tóxicos geraram problemas de saúde permanentes, tanto para seres humanos como para o ecossistema.⁵

Cerca de 20 elementos são considerados tóxicos para os humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W, V. Destes os dez primeiros são de maior utilização industrial e, por isso, são mais estudados sob o ponto de vista toxicológico.⁵

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como anúria e diarreia sanguinolenta, decorrentes da ingestão de mercúrio. Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre sub-clínicas. Geralmente, esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos.⁵

A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.⁵

Em adição aos critérios de prevenção usados em saúde ocupacional e de monitorização ambiental, a biomonitorização tem sido utilizada como indicador biológico de exposição, e toda substância ou seu produto de biotransformação, ou qualquer alteração bioquímica observada nos fluídos biológicos, tecidos ou ar exalado, mostra a intensidade da exposição e/ou a intensidade dos seus efeitos.⁵

1.2.2. Metais de Interesse do trabalho

1.2.2.1. Níquel

O Ni é utilizado na metalurgia, em ligas, baterias, catalisadores e refinarias (é constituinte do petróleo). O Ni é considerado altamente tóxico e carcinogênico sob as espécies sulfato e carbonil se ingeridos oralmente. Quando em contato com a pele causa sensação de queimação e coceira, podendo causar; dermatites alérgicas, conjuntivite, pneumonite eosinofílica (Síndrome de Loeffler) e asma. A inalação do pó e fumos dos compostos de níquel freqüentemente desenvolve rinite crônica hipertrófica e sinusite nasal.⁶

Há também casos de contaminação de níquel em rios, lagos ou igarapés de localização próxima a parques industriais, onde freqüentemente ocorrem despejos de produtos químicos. Como exemplo, em vários estudos realizados nas extensões do Igarapé do Quarenta (Manaus), constatou-se ao longo da microbacia a presença de vários metais tóxicos, dentre eles o níquel. A resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) descreve o limite de tolerância do níquel metálico para as águas de classe 2, referentes a potabilidade, balneabilidade, e efluentes (2000 µg/L).⁶

1.2.2.2. Cobalto

O cobalto é um elemento essencial, necessário para a formação da vitamina B12. É raro e com propriedades similares ao níquel. Possui dois estados de valência, (II) e (III). Ocorre naturalmente como arsenito, óxido e sulfeto. O cobalto é utilizado em super ligas e em pinturas de porcelana.⁷

A ingestão em excesso de cobalto produz bócio e reduz a atividade da tireóide. A fibrose intersticial pulmonar tem sido associada a exposição industrial ao pó do metal, mas somente quando este está presente com o tungstênio. A exposição ao cobalto puro pode causar dermatites de contato e asma ocupacional. Até hoje há controvérsias quanto aos efeitos

carcinogênicos, pulmonares e cardiológicos do cobalto, pois em geral há outros metais presentes.⁷

1.3. Natureza dos Efluentes Industriais

Os despejos industriais são originados de resfriamentos, lavagens, descargas, extrações, impregnações, tratamentos químicos e operações similares. São tão variados em quantidade e natureza quanto o são os processos utilizados pela fabricação. Varia desde a descarga de grandes volumes de água de resfriamento, que induz “apenas” poluição térmica, até as descargas relativamente pequenas com a concentração elevada de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas.⁸

1.3.1. Efluentes Líquidos

O tratamento de efluentes líquidos, em geral, tem em seu processo a conversão de grande quantidade de líquidos transformados em sólidos. Podem ser incinerados ou processados para sua transformação em substâncias não nocivas. Geralmente utilizam-se piscinas de decantação sucessivas, colunas de troca iônica e membranas filtrantes para estes tratamentos, além de produtos químicos como floculantes, coagulantes, condicionadores de lama, dispersantes, antiespumantes, microbicidas e polímeros.⁸

1.3.2. Efluentes Sólidos

Os sólidos são dispostos posteriormente em aterros sanitários ou outro lugar definido pelo órgão responsável do governo, ou então incinerados. Existem alguns projetos para a utilização de resíduos de incineração na fabricação de cimento.⁸

1.3.3. Efluentes Gasosos

Para gases, utilizam-se lavadores de gases, que são equipamentos que fazem a dissolução de gases em líquidos, que são então, tratados, ou ainda a solução do gás pode ser reaproveitada. Alguns gases não podem ser recuperados ou dissolvidos em líquidos, assim sendo, são incinerados no alto das torres, como acontece em várias indústrias petroquímicas.⁸

1.3.3.1. Tratamento de Efluentes

Tratamento de efluentes é o processo pelo qual as substâncias poluentes são retiradas do efluente por vários métodos, pelas próprias empresas ou em estações específicas para tal prática.⁸

Os resíduos podem trazer dificuldades às estações de tratamento de efluentes ou de esgotos. Essas substâncias, metais tóxicos e outros produtos químicos, podem destruir a atividade biológica nas estações de tratamento de esgotos e nos cursos de água. Nas indústrias de produtos químicos, os despejos industriais poderão transmitir às águas receptoras gosto e odor de difícil remoção nas estações de tratamento de efluentes. Ácidos fortes ou álcalis poderão tornar as águas receptoras corrosivas e com processo de purificação com custo bastante elevado.⁸

Os sólidos em suspensão sedimentados nas águas receptoras podem restringir a vida aquática. Concentrações excessivas de matéria orgânica poderão sobrecarregar as estações de tratamento de efluentes e exaurir a capacidade natural de purificação dos cursos d'água.⁸

1.4. Espectrometria de absorção atômica

Uma das técnicas mais usualmente empregadas para a determinação de elementos traço em efluentes é a espectrometria de absorção atômica (AAS). A técnica se baseia no fato de que os átomos livres gerados em um atomizador são capazes de absorver energia em um comprimento de onda específico emitido por uma fonte, onde a quantificação obedece a lei de Beer.⁹

Fontes de linha (LS), principalmente lâmpadas de cátodo oco, que são específicas para cada elemento, (emitem apenas os comprimentos de onda característicos de cada elemento) são as fontes de radiação mais amplamente utilizadas em instrumentos de AAS.⁹

O uso de fontes de linha traz alguns inconvenientes e sua substituição por fontes contínuas de emissão tem sido alvo de pesquisas desde o século XIX ainda que com resultados pouco promissores. Por isso Alan Walsh, um dos grandes precursores da técnica de AAS, concluiu em 1952 que fontes de linha mais estreitas seriam melhores para medidas em AAS, já que uma resolução de 2 pm seria necessária, se uma fonte contínua fosse utilizada. Neste caso, seria impossível até mesmo para os melhores monocromadores da época atingir tal resolução, o que fez com que equipamentos com fonte de linha estejam sendo utilizados até hoje quase que com exclusividade. Os instrumentos de LS AAS, embora apresentem vantagens, particularmente relacionadas à configuração simples, possuem uma série de limitações, como o fato de ser uma técnica limitada à detecção de um só elemento por vez, o que torna o procedimento tedioso caso seja necessário a determinação de um grande número de elementos. A maior limitação da LS AAS, entretanto reside no fato de a absorção ser medida em um curto intervalo espectral, relacionada à largura da linha de emissão, o que limita a informação disponível a cerca do ambiente espectral. O sinal lido pode ser constituído não somente pelo elemento a ser determinado, como também por moléculas que absorvam nessa região e partículas que espalhem a radiação, causando o *fundo*.⁹

Este fato levou ao desenvolvimento de várias técnicas para correção de fundo como a utilização de lâmpadas de Deutério como fonte secundária, pulso de corrente elevada na fonte primária e o uso do efeito Zeeman. Embora este

último tenha atingido um alto nível de desempenho, há algumas limitações e essas configurações tornam o equipamento caro e complexo.⁹

Finalmente na década de 1990 alguns problemas encontrados em AAS que limitavam o uso de fontes contínuas foram superados e o primeiro aparelho de AAS operando com uma de fonte de radiação contínua com uma configuração que mais tarde seria utilizada para produção em escala comercial foi descrito em 1996 por Heitmann e colaboradores.⁹

1.4.1. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foi descrito em 1996 por Heitmann et al.¹⁰ Sua configuração esquemática é mostrada na Figura 1. O equipamento conta com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar a frio), cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850 nm, operada a uma potência de 300 W, sendo constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles (Figura 2). Com isso, sua intensidade de emissão excede a de uma lâmpada de catodo oco de 1 a 3 ordens de magnitude.^{10,11}

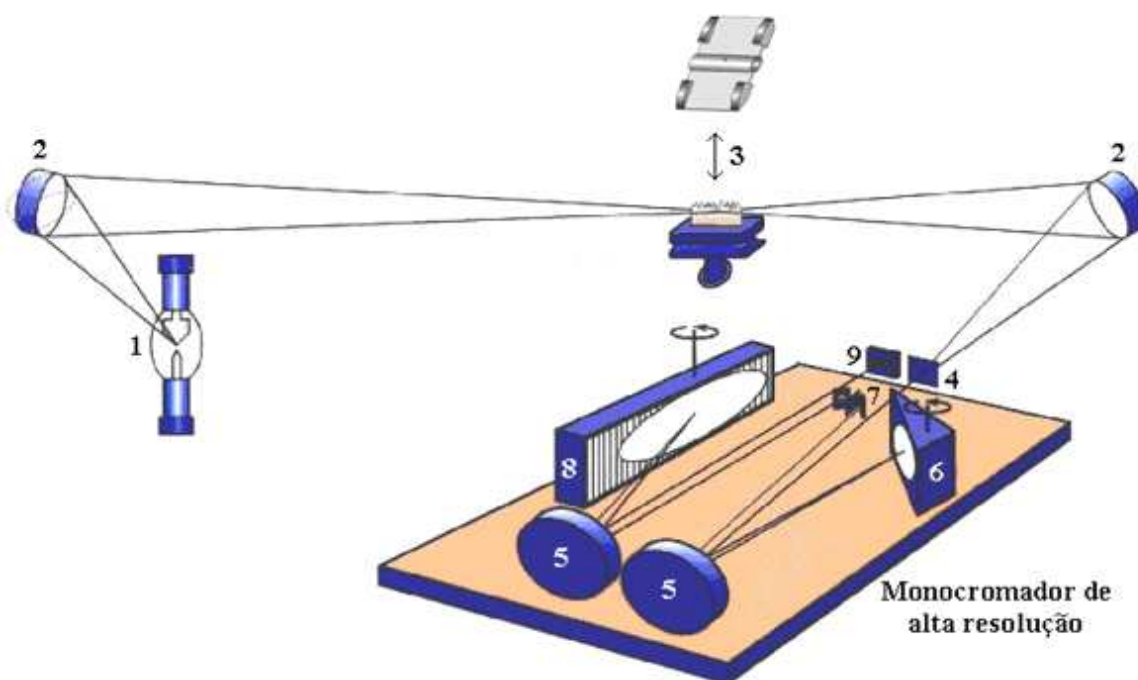


Figura 1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema tem-se (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle; (9) detector CCD.

Neste instrumento a radiação incide na nuvem atômica e é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução, denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator), onde passa por um prisma e incide em uma rede de difração echelle em arranjo Littrow. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, ou seja, faz uma seleção primária da parte do espectro de interesse. O monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo que chega a ser melhor do que 2 pm por pixel em 200 nm. O comprimento de onda requerido é selecionado por motores pré-ajustados sob o prisma e a rede de difração, promovendo a rotação exata de ambos.^{10 11,12}



Figura 2. Lâmpada de arco curto de Xe.

Por fim, a radiação transmitida atinge o detector, que é constituído de dispositivos de carga acoplada (CCD) arranjado linearmente. Cada pixel é

equipado por um amplificador individual, permitindo que o instrumento opere, de fato, com 512 detectores completamente independentes, onde 200 são usados para fins analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a aproximadamente 2 nm ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e até aproximadamente 5 nm na região do visível do espectro torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, de maneira que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal transiente de absorvância versus tempo, (ii) o sinal de absorvância integrada versus comprimento de onda e (iii) um espectro tridimensional onde a absorvância varia com o tempo e o comprimento de onda.¹²

Este instrumento possui um software relativamente simples, mas que é capaz de corrigir automaticamente eventos que afetam todos os pixels, o que auxilia na correção de fundo. Isso é de grande valia para corrigir efeitos contínuos como flutuações de intensidade da lâmpada, permitindo correções até mesmo das mudanças mais rápidas.¹¹⁻¹³

1.4.2. Medida e Correção de Fundo

O sistema acima descrito só corrige absorção que não muda sistematicamente no intervalo espectral, o que faz com que a absorção de radiação por moléculas que tenham estrutura rotacional fina ou por outro átomo que possua linhas de absorção no intervalo espectral sob análise, permaneçam visíveis. Entretanto o uso de um monocromador de alta resolução permite detectar estes efeitos e eliminá-los, permitindo determinações livres de interferências espectrais.¹¹⁻¹³

Existem duas principais diferenças na medida de fundo entre HR – CS AAS e LS AAS, onde a primeira é a capacidade de avaliar a natureza do fundo e sua distribuição espectral, tornando-o visível devido a alta resolução do monocromador e ao detector de CCD, e a segunda, é o fato de a medida do

fundo ser realizada de maneira simultânea, o que permite a visualização até mesmo dos sinais mais rápidos.¹¹⁻¹³

Existem basicamente quatro maneiras de corrigir o fundo em instrumentos de HR – CS AAS:

- I. Automaticamente via *software* para eventos contínuos;
- II. Separando totalmente o sinal do fundo do sinal atômico, usando o ajuste de integração do sinal (utilizado para situações em que os sinais apareçam em períodos diferentes).
- III. Separando espectralmente o sinal atômico do fundo, o que requer que o sinal do fundo não absorva no mesmo comprimento de onda do analito.
- IV. Subtraindo o espectro do fundo, gerado sinteticamente, do espectro da determinada amostra, através de um algoritmo de mínimos quadrados, no caso em que haja sobreposição espectral e temporal do sinal do analito e do fundo.

A última alternativa é particularmente especial, embora mais trabalhosa que as outras três, por exigir que se tenha algum conhecimento da molécula responsável pelo fundo estruturado. Neste caso, um espectro de referência, onde o fundo estruturado é artificialmente produzido, é gerado e subtraído do espectro total obtido a partir da amostra, de modo que o sinal resultante deve conter apenas o sinal atômico, proveniente do analito.¹¹⁻¹³

1.4.3. Principais Vantagens da HR – CS AAS¹¹

- Utilização de uma só fonte de radiação para todos os elementos passíveis de determinação por AAS;
- Capacidade de determinação multielementar;
- Análise multielementar seqüencial rápida automatizada com atomização em chama;
- Melhor razão S/N (Sinal/Ruído) devido à alta intensidade de emissão da lâmpada;

- Maior número de informações sobre o fundo que nos aparelhos convencionais de fonte de linha;
- Correção simultânea de fundo;
- *Software* permite interatividade com os sinais na pós-leitura, como escolher o pixel de referência adequado e os limites de integração;
- Capacidade de armazenar espectros de fundo a fim de subtrair do espectro da amostra para que seja observado somente o sinal do analito;
- Correção automática para todos os eventos contínuos, ou seja, para eventos que afetem todos os pixels do detector da mesma forma;
- Melhor desempenho em determinação de elementos traço em amostras complexas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Instrumentação

As determinações foram feitas em um protótipo de HR-CS AAS, construído no ISAS em Berlim. Esse protótipo é baseado em um AAS Vario 6 (Analytik Jena AG, Alemanha), do qual o compartimento ótico e os controles associados foram removidos e substituídos por um monocromador *double echelle* (DEMON), similar ao descrito por Heitmann e colaboradores.¹⁰ O DEMON consiste de um prisma para separação primária do comprimento de onda e de um monocromador *echelle* para registros simultâneos de pequenas seções do espectro altamente resolvido, onde ambos elementos estão em montagem Littrow com distâncias focais de 300 e 400 mm, respectivamente, resultando em uma resolução espectral total $\lambda/\Delta\lambda \approx 140000$. Uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlin, Alemanha) com uma potência nominal de 300 W e uma distância ≤ 1 mm entre os eletrodos, operando em modo *hot spot* e emitindo radiação intensa particularmente na região do UV foi utilizada como fonte de radiação contínua. O detector CCD com 512 x 58 pixels sensíveis à radiação UV com dimensões individuais de 24 μm x 24 μm modelo S7031-0906 (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha), operado em modo de leitura vertical foi utilizado proporcionando uma fenda espectral de 1,6 pm em 200 nm. Em 231,096 nm, o comprimento de onda para o Ni, a resolução por pixel foi de 1,9 pm; esta mesma resolução por pixel é obtida em 240,724 nm, comprimento de onda utilizado para a determinação de Co.

Apenas os valores de absorvância obtidos no pixel central ± 1 foram utilizados para efeito de cálculos devido a melhor razão sinal/ruído (S/N) obtida nessas condições. O sistema inclui estabilização ativa de comprimento de onda por linhas espectrais provenientes de uma lâmpada interna de Ne. O sistema foi controlado por um computador com processador Pentium III de 1000 MHz, sob comando de um programa de aquisição de dados desenvolvido no ISAS. O sistema permite o registro de até 5000 varreduras sucessivas com um tempo mínimo de 10 ms por varredura. Uma característica importante do *software* consiste na possibilidade de armazenar todos os dados no computador,

permitindo que parâmetros como o intervalo de integração, os pixels utilizados para medida e correção de fundo possam ser otimizados após a medida.

Tubos de grafite com recobrimento de grafite pirolítico e plataforma de grafite pirolítico integrada (Analytik Jena) foram utilizados em todos os experimentos. Alíquotas de 10 µL de amostras e soluções de calibração foram inseridas no tubo de grafite por meio de um amostrador automático MPE 5 (Analytk Jena)

Argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de purga e proteção. O programa de temperatura otimizado do forno de grafite em HR-CS AAS é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de temperatura aplicado para amostras de suspensão aquosa para a determinação de níquel e cobalto.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Permanência, s	Vazão Ar, L min ⁻¹
Secagem	90	50	5	2,0
Secagem	130	20	10	2,0
Pirólise	1100	100	20	2,0
<i>Auto – Zero</i>	1101	-	1	0
Atomização	2500	3000	5	0
Limpeza	2600	1000	5	2,0

2.2. Reagentes e amostras de referência

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza.

Ácido nítrico 65% (Carlos Erba, Milão, Itália, nº 4 080150) foi bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água deionizada com resistividade de 18 MΩ cm foi produzido em sistema Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA). As soluções de calibração foram preparadas por diluição em HNO₃ 0,5% v/v para as determinações.

Dois materiais de referência certificados de lodo de esgoto foram utilizados neste trabalho: BCR 144 R (Trace Elements in Sewage Sludge from

Domestic Origin) e BCR 146R (Trace Elements in Sewage Sludge from Industrial Origin) (Bruxelas, Bélgica).

2.3. Preparo das Suspensões

Para o preparo das suspensões, foram pesadas alíquotas de aproximadamente 5,0 mg da amostra BCR 144R e 25 mg da amostra BCR 146R e transferidas para tubos de polipropileno de 14 mL (Sarstedt, Darmstadt, Alemanha) sem que houvesse moagem prévia, uma vez que o diâmetro médio das partículas informado no certificado é $\leq 90 \mu\text{m}$. Em seguida, foram adicionados 500 μL de HNO_3 bi-destilado concentrado e água deionizada acrescentada até o volume de 10 mL. As soluções permaneceram em descanso por 12h, para que ocorresse a extração máxima.

Antes da leitura, as suspensões foram homogeneizadas manualmente por agitação mecânica, e 10 μL foram injetados no interior do tubo de grafite. Para assegurar a homogeneização em leituras consecutivas, as suspensões foram agitadas com uma micropipeta (aspirando e liberando a suspensão) imediatamente antes da injeção da amostra para a leitura. O programa de temperatura exposto na Tabela 1 foi executado após cada injeção para as determinações por HR-CS AAS.

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização da Temperatura de Pirólise para Ni e Co

As curvas para Ni são mostradas na Figura 3.

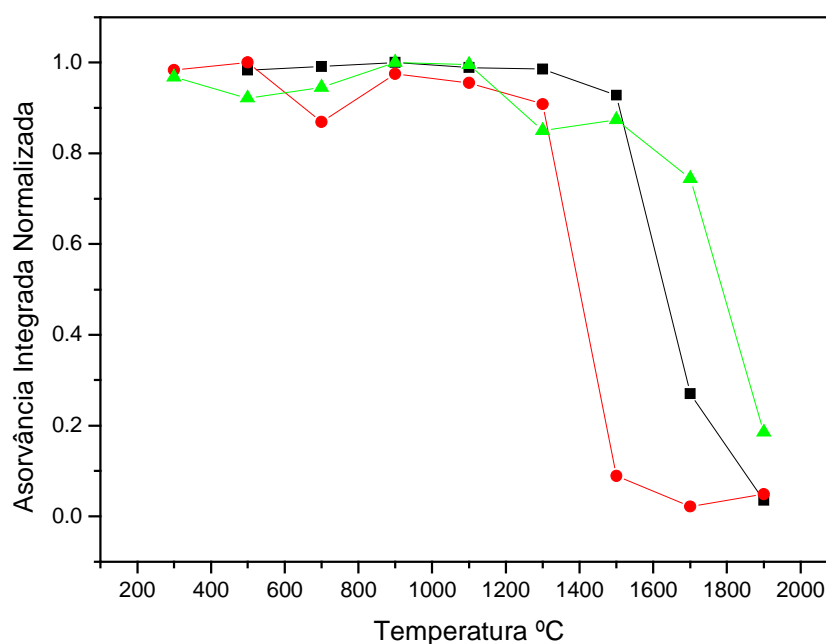


Figura 3. Curvas de Pirólise para Ni em: (-■-) Solução Aquosa, (1,2 ng); (-▲-) Ni em suspensão de BCR 144R; (-●-) Ni em suspensão de BCR 146R

Três curvas foram construídas para a otimização da temperatura de pirólise para o Ni. A Figura 3 mostra as curvas de pirólise para as amostras BCR 144R, BCR 1446R e para uma solução aquosa em HNO_3 0,5% v/v com injeção de 1,2 ng de Ni. A alta estabilidade térmica do analito é evidente em todos os casos, dispensando o uso de modificadores para efetuar as análises.

Com a construção dessas curvas, justifica-se o fato de ter sido selecionada uma temperatura de pirólise de 1100 °C, pois nesta temperatura não há perda do sinal de Ni e esta temperatura é suficiente para reduzir a quantidade de matriz no atomizador, sem comprometimento maior como o tempo de vida do tubo.

Na Figura 4 tem-se as curvas de pirólise para o Co.

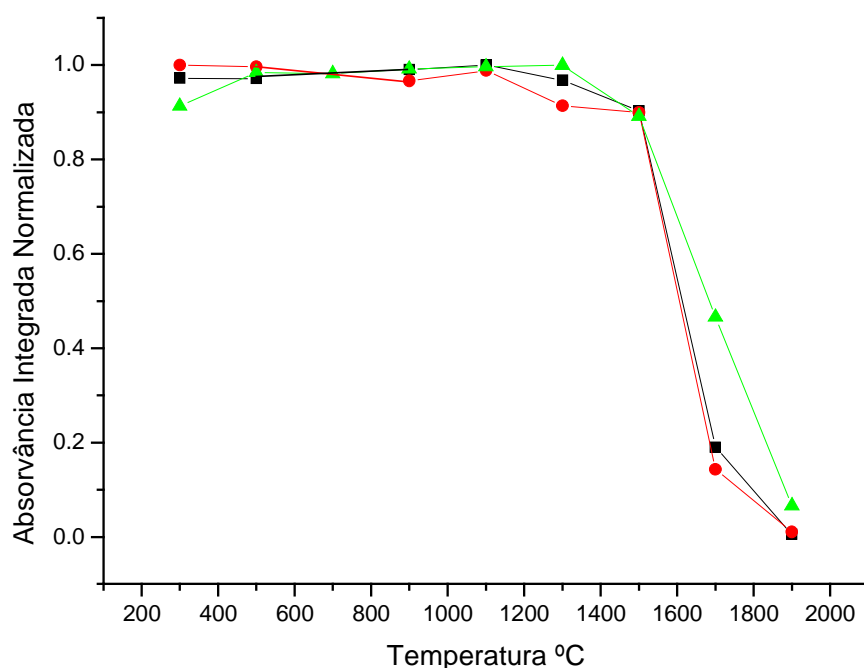


Figura 4. Curvas de Pirólise para Co em: (■) suspensão de BCR 144R (▲); Solução Aquosa, (0,8 ng); (●) suspensão de BCR 146R

Observa-se que as curvas obtidas para o Co seguem um padrão semelhante do obtido para o Ni, com elevada estabilidade térmica. Como compromisso entre a maior eliminação da matriz e o tempo de vida do tubo de grafite, a mesma temperatura de 1100 °C foi selecionada.

3.2. Efeito da Correção para Eventos Contínuos

A correção automática para eventos contínuos, que afetam todos os pixels ao mesmo tempo, constitui um dos sistemas de correção do HR-CS AAS, já discutido anteriormente. O efeito da correção para eventos contínuos é mostrado na Figura 5 para Ni e Figura 6 para Co.

Nas Figuras 5 e 6, obtidas com temperatura de pirólise baixa (300 °C), há pouca eliminação da matriz da amostra, gerando o sinal de fundo antes mencionado. Com o aumento da temperatura na etapa de atomização, a matriz remanescente da etapa de pirólise é vaporizada ocasionando formação de partículas no caminho ótico que espalham a radiação, gerando um fundo contínuo com aparecimento em torno de 1 s após o início da atomização, o

qual é visível pela linha cinza nas Figuras 5 e 6, onde o sinal sem correção é mostrado. Após correção adequada, uma distinção mais efetiva pode ser feita entre o sinal do fundo e o sinal advindo de absorção atômica, conforme observa-se pelos sinais transientes em preto nas Figuras 5 e 6. Observa-se também uma melhor definição da linha base do sinal transiente. Tais eventos podem ser atribuídos também a flutuações na intensidade de emissão da lâmpada, o que afetará de forma contínua e uniforme todos os pixels do detector, sendo também corrigida pelo *software* como acima citado.

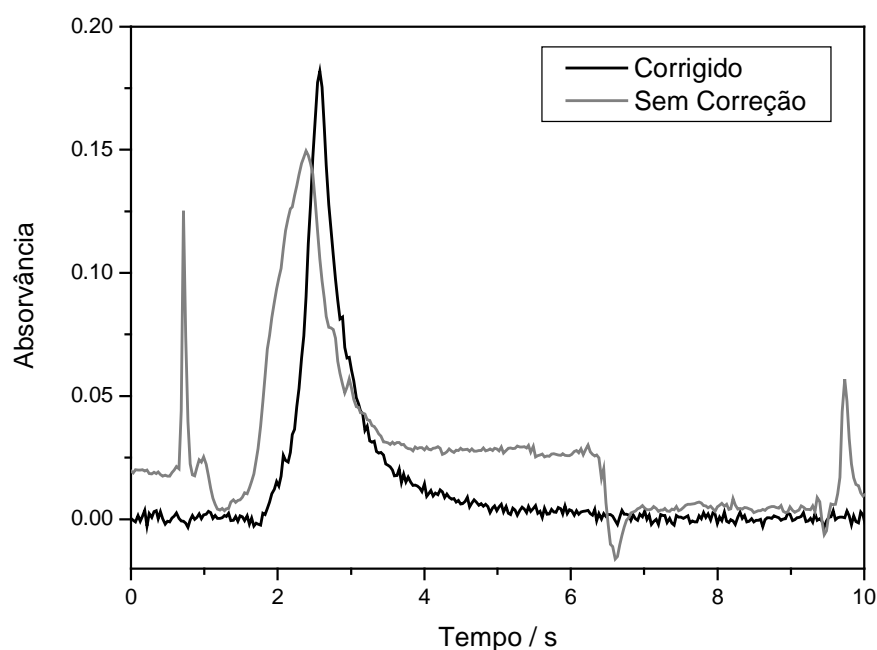


Figura 5. Sinal transiente para Ni no pixel central (231,234nm) em BCR 146R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 300 °C).

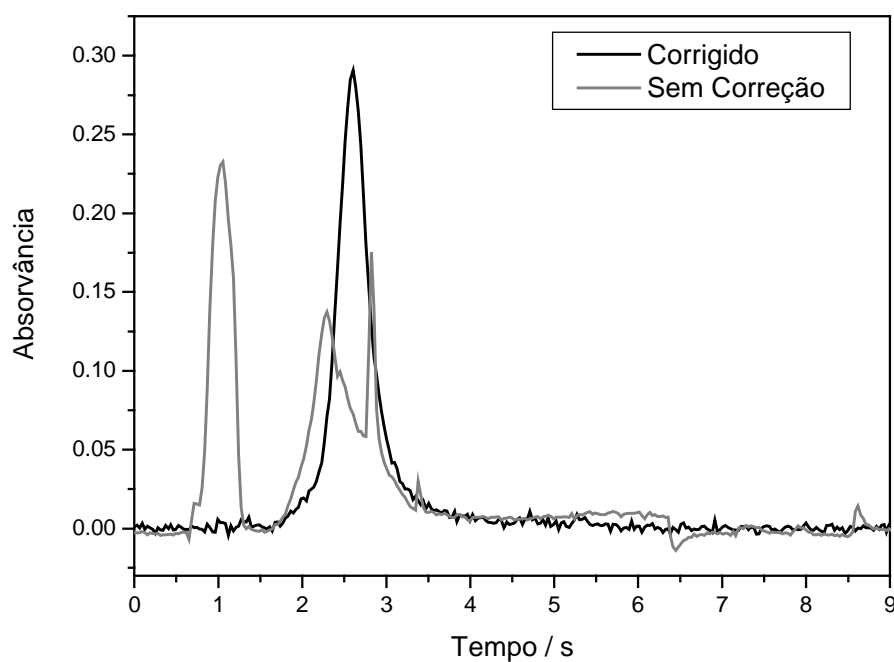


Figura 6. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725nm) em BCR 144R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 300 °C).

Na Figura 7, tem-se um exemplo onde foi utilizada a temperatura otimizada de 1100 °C para pirólise, a fim de se eliminar a maior quantidade de matriz possível. Sob estas condições, atribui-se o alto ruído da linha base que é observado pela linha cinza (sinal sem correção) à flutuação da intensidade de emissão da lâmpada, que é, de mesma forma, um evento contínuo. Este evento é automaticamente corrigido, levando os sinais transientes à linha base, tornando o sinal proveniente da absorção atômica mais definida.

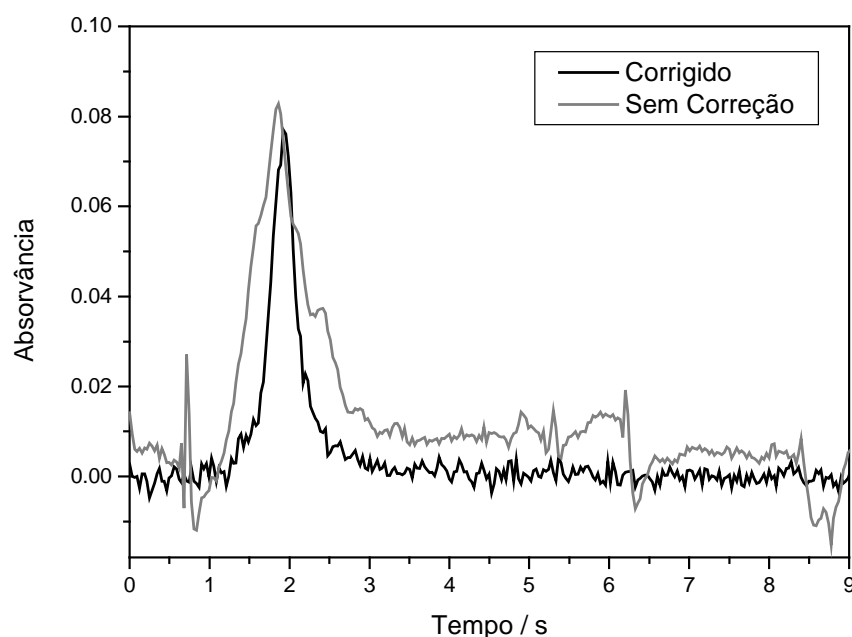


Figura 7. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) em BCR 144R com e sem correção para eventos contínuos (pirólise em 1100 °C).

3.3. Correção de fundo por Mínimos Quadrados (LSBC)

Neste tipo de correção, um espectro de referência, onde o fundo estruturado é artificialmente produzido, é gerado e subtraído do espectro obtido a partir da amostra, de modo que o sinal resultante deve conter apenas o sinal atômico, proveniente do analito de interesse.

A Figura 8 representa o espectro em três dimensões proveniente da amostra BCR 144R sem a correção por mínimos quadrados (LSBC), onde se pode observar a presença de bandas de absorção molecular provenientes de componentes da matriz. Devido à elevada densidade de bandas e fundo estruturado, a perfeita distinção do sinal atômico é prejudicada. Desta forma, decidiu-se investigar a origem do fundo estruturado e aplicar a correção LSBC, com o intuito de verificar o real efeito da presença de estruturas moleculares na quantificação de Ni. Assim, um estudo foi efetuado inicialmente com a suspensão de BCR 144R, cujo espectro é mostrado na Figura 9a. Observa-se que a linha analítica em 231,096 nm é severamente afetada por bandas de absorção molecular, que foram identificadas como provenientes do espectro

rotacional fino de moléculas de SiO. Então, o espectro de referência foi gerado a partir da injeção de 40 ng de Si em solução aquosa, resultando no espectro da Figura 9b. Após a subtração do espectro da amostra (Figura 9a) do espectro de SiO (Figura 9b), tornam-se claramente visíveis apenas três sinais referentes na região espectral em $231,096 \pm 0,2$ nm (Figura 9c): a linha secundária de Ni ao centro ($231,096$ nm), uma outra linha secundária de Ni em $231,234$ nm e uma linha correspondente à absorção de Co ($230,901$ nm), sobreposta por uma linha secundária do Fe em $230,900$ nm. Estes dois elementos possuem linhas próximas, mas a diferença entre as linhas é de 1 pm, ou seja, requer uma resolução superior à disponível nesta região espectral (1,9 pm). O excelente resultado proveniente da correção LSBC demonstra que a molécula de SiO é, de fato, responsável pelo fundo estruturado visível na Figura 8.¹³

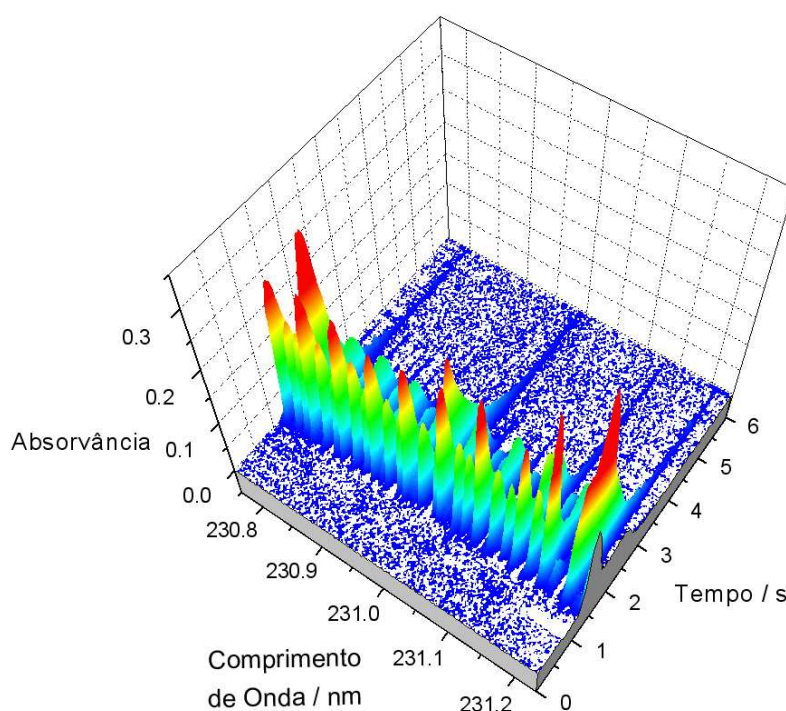


Figura 8. Espectro obtido para suspensão de BCR 144R na região espectral da linha de Ni em $231,096 \pm 0,2$ nm

A análise simultânea de Co e Ni poderiam ser feita se Fe fosse adicionado na solução de SiO. Em futuros experimentos, será tratado a cerca da determinação simultânea.

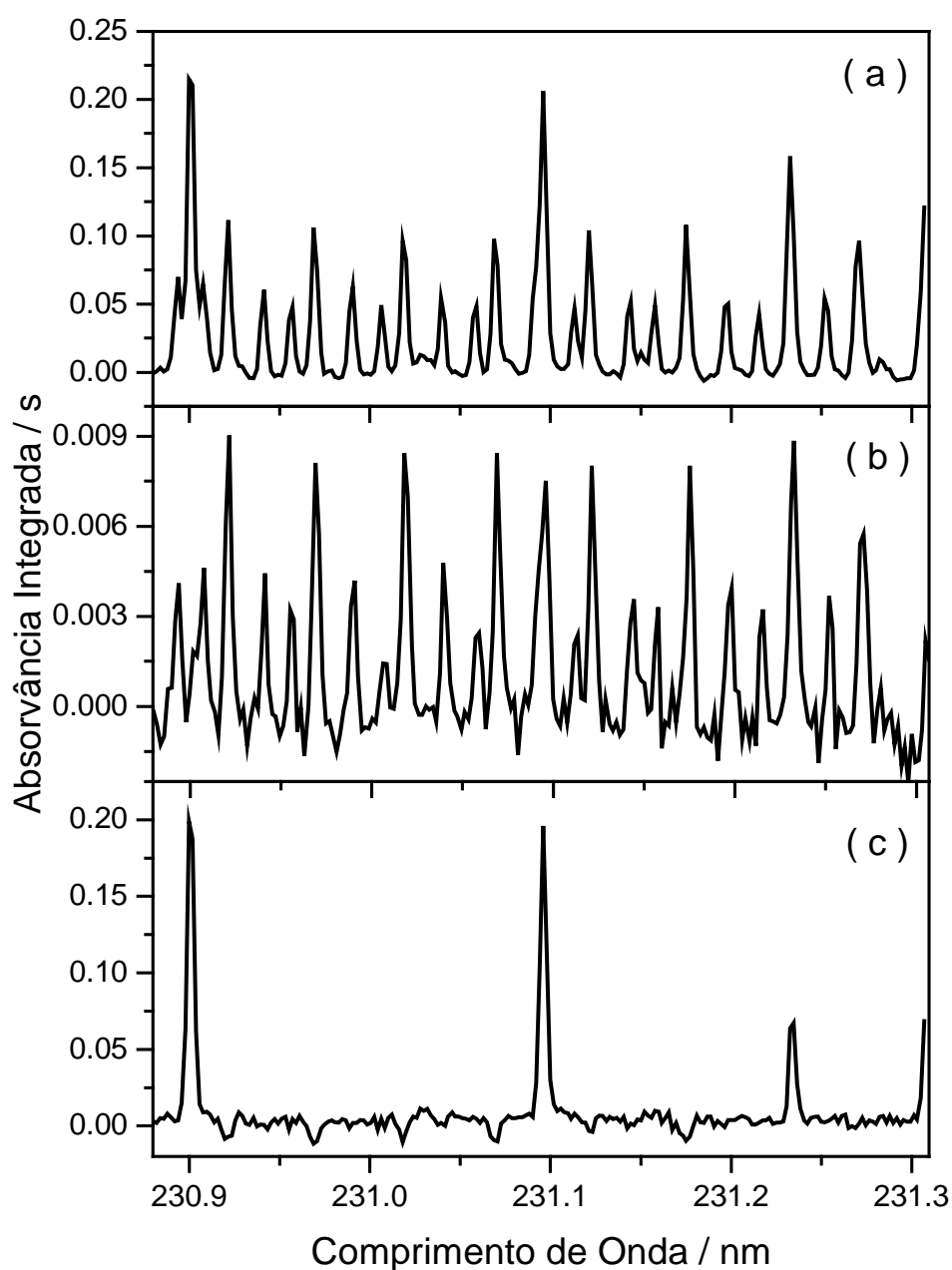


Figura 9. Correção por mínimos quadrados em suspensão de BCR 144R: (a) espectro da amostra; (b) espectro de referência de SiO obtido pela inserção de 40 ng de Si no tubo de grafite; e (c) espectro da amostra após LSBC para SiO

A Figura 10 mostra o espectro obtido pela atomização de 5 ng de Ni + 0,8 ng de Co, em uma situação idêntica a de uma das soluções utilizadas para calibração.

Próximo à linha proveniente do Ni em 231,096 nm, no pixel central, observa-se o sinal do Co em 230,900 nm, uma linha 14x menos sensível que a

principal em 240,752 nm. Embora nas soluções de calibração esta linha permita a avaliação simultânea direta sem interferência da linha secundária de Fe, este último está presente em grande quantidade nas amostras, ocasionando uma interferência espectral. Observa-se também na Figura 10 a segunda linha de Ni em 231,234 nm.

Certamente a observação de duas linhas distintas de um mesmo elemento na região espectral fornece uma extensão da faixa linear de calibração, o que facilitaria a eventual determinação de Ni em amostras que possuem grande concentração do metal.

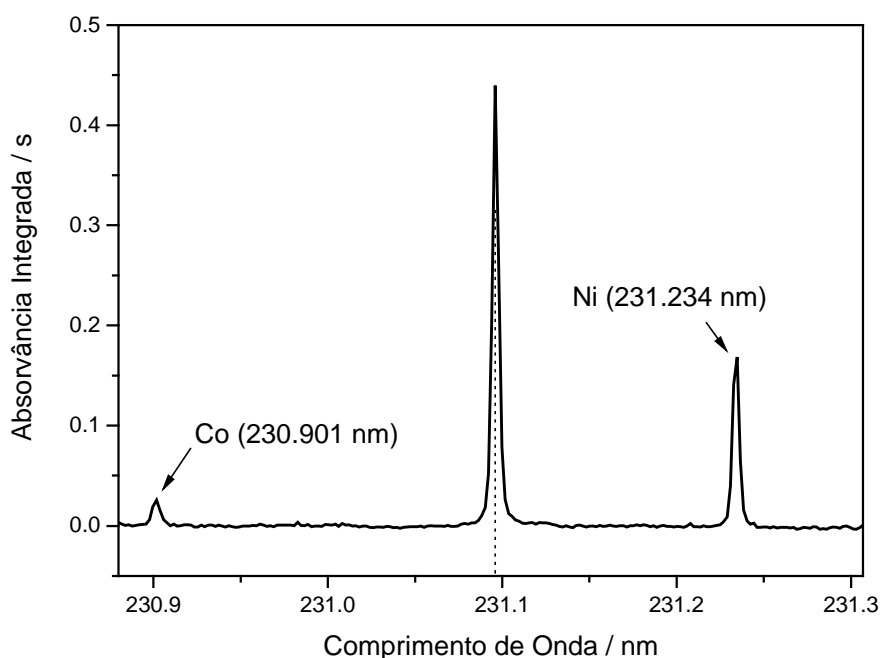


Figura 10. Espectro para solução aquosa com injeção de 5 ng de Ni e 0,8 ng de Co

Para checar a possibilidade de avaliação simultânea das duas linhas de Ni, a correção LSBC foi aplicada em ambos os casos.

Este modelo de correção é capaz de revelar o comportamento do sinal por inteiro, como é visível na Figura 11, que mostra sobreposição de sinais transientes em pixels diferentes, onde no pixel central 250 e pixel 252, apenas aparece o sinal do Ni. Já no pixel 248, verifica-se a sobreposição espectral do sinal do Ni com o sinal proveniente da absorção por SiO. Com isso, é possível afirmar que é seguro efetuar a análise sem uso de LSBC com avaliação no

pixel central e pixel central ± 1 . A largura total da linha não poderia, em princípio, ser avaliada sem o uso da correção LSBC.

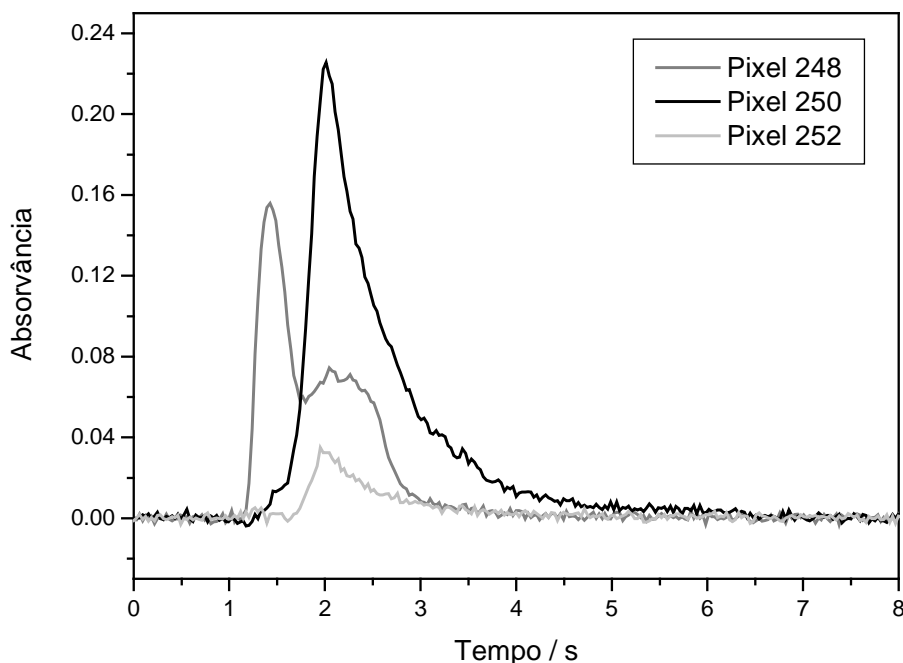


Figura 11. Sobreposição de sinais transientes para Ni em suspensão de BCR 144R (pixel central em 231,096 nm)

Esta mesma análise foi realizada para Ni no comprimento de onda 231,234 nm (pixel 322), como é visível na Figura 12. Esta Figura mostra que não é possível efetuar a análise sem a interferência espectral por SiO nesta região espectral, devido à considerável sobreposição do sinal de Ni com bandas SiO, demonstradas pelo duplo sinal transiente nos pixels 321,322 e 323 sem LSBC. Neste caso, há sobreposição do sinal do fundo de SiO até mesmo no pixel central, se distribuindo por toda a largura da linha, o que acarreta em um grande erro de medida.

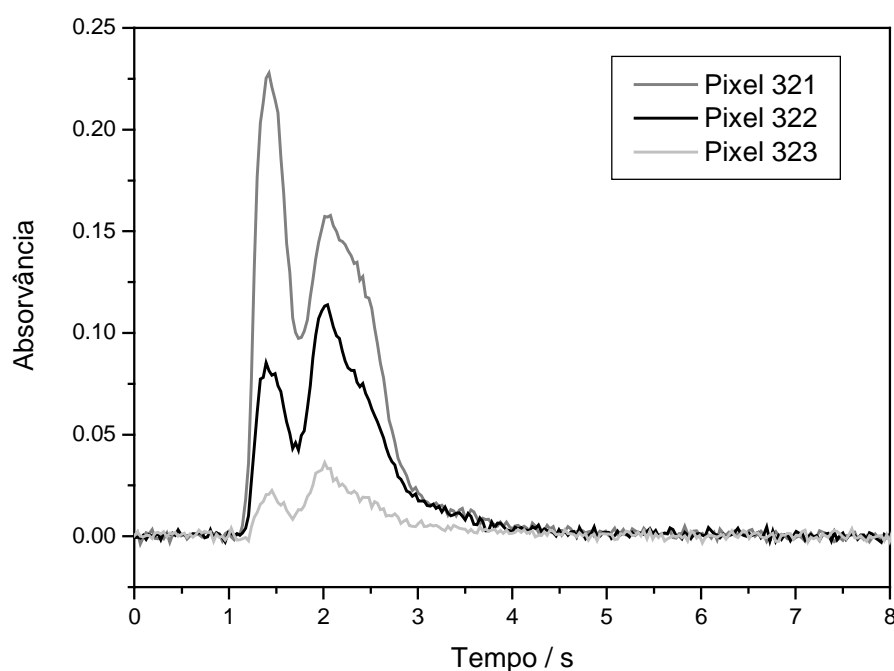


Figura 12. Sobreposição de sinais transientes para Ni em suspensão de BCR 144R (pixel central em 231,234 nm)

Com base nos resultados demonstrados na Figura 12, a correção LSBC foi aplicada às suspensões das amostras na linha secundária em 231,234 nm. A comparação dos sinais transientes obtidos com e sem LSBC são mostrados na Figura 13, onde se observa que o primeiro sinal, com linha cinza mostra o sinal do Ni sobreposto com o fundo estruturado (SiO). Com o sinal corrigido, em linha preta, o sinal transiente da absorção atômica do Ni é claramente visível, reduzindo ou eliminando possíveis erros de medidas.

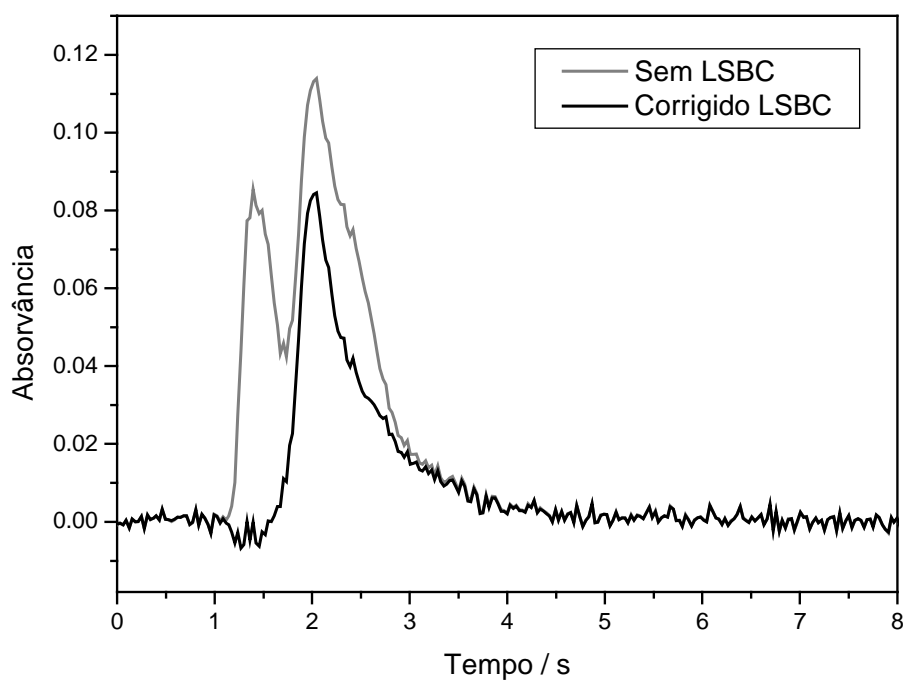


Figura 13. Sinal transiente para Ni em suspensão de BCR 144R nm com e sem LSBC no pixel 322 (231,234 nm)

A determinação de Co nestas amostras é também acompanhada por um pequeno fundo estruturado causado, ao menos em parte, por transições eletrônicas de moléculas de PO (Figuras 14 e 15), acompanhadas de transições rotacionais finas.¹³ Observa-se, porém, que estas transições não estão sobrepostas ou há sobreposição negligenciável com o sinal atômico, o que permite a observação de Co sem o uso de correção LSBC.

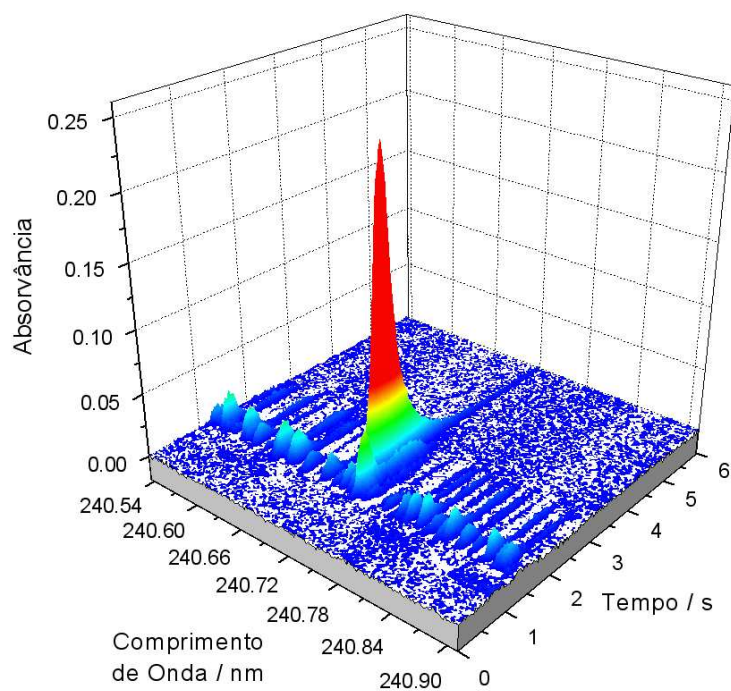


Figura 14. Espectro obtido para suspensão de BCR 144R na região espectral da linha de Co em $240,754 \pm 0,2$ nm

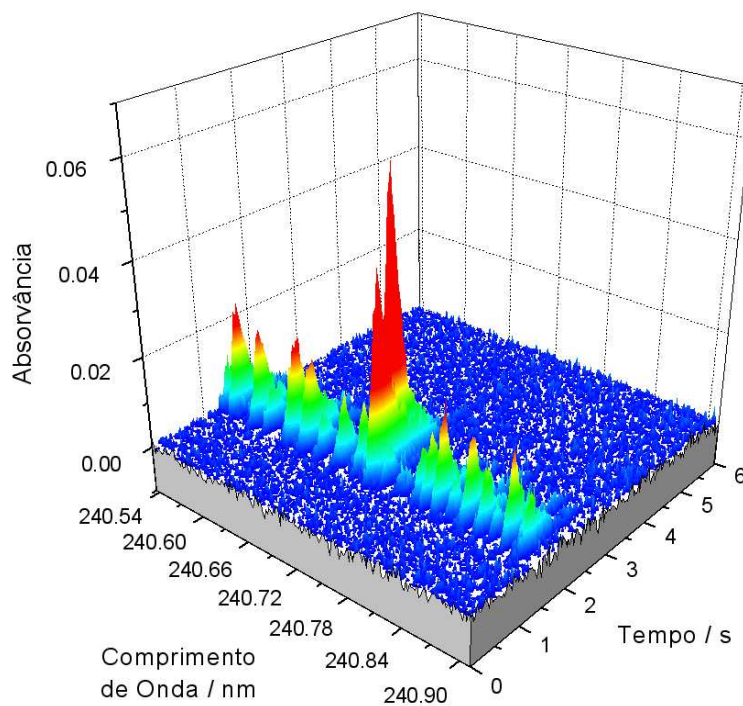


Figura 15. Espectro obtido para suspensão de BCR 146R na região espectral da linha de Co em $240,754 \pm 0,2$ nm

3.4. Resultados e Parâmetros de Mérito

Foram considerados bons os resultados obtidos para Ni na linha 231,096 nm, principalmente no modo pixel central ± 1 (Tabela 2). Porém, os valores encontrados estão ligeiramente abaixo dos valores certificados, o que pode ser justificado pela presença de uma certa quantidade de analito ocluído nas partículas sólidas em suspensão, fator este que prejudica a atomização – problema que poderá ser solucionado no futuro com um estudo sistemático do efeito do diâmetro de partícula no sinal analítico. Outra possibilidade é a perda prematura de Ni, na etapa de pirólise, sob forma de composto organometálico volátil, uma vez que esta amostra contém alto teor de compostos orgânicos. Para a linha 231,096 nm, não há sobreposição espectral com bandas de SiO, o que dispensa o uso da correção LSBC, conforme descrição anterior. Desta maneira, não há diferença significativa nos resultados com e sem LSBC para esta linha independente do modo de avaliação do sinal. Já na linha 231,234 nm observa-se um comportamento bastante diferente da linha anterior, devido ao fato de haver sobreposição espectral efetiva do sinal atômico com bandas SiO, conforme mostrado na Figura 13. Observa-se na Figura 16 que os erros obtidos sem uso da correção LSBC para absorção por SiO são superiores a 40%, e particularmente com avaliação em CP ± 1 este erro é de 93%, uma vez que com a avaliação de uma quantidade maior de pixels soma-se a contribuição da absorção molecular na absorvância integrada. Entretanto, depois da correção LSBC, os erros relativos ao valor certificado oscilam em torno de 20%, demonstrando a efetividade da correção, como é visível na Figura 16.

Tabela 2. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Ni em suspensão de BCR 144R por HR-CS AAS. Valor certificado: $47,7 \pm 1,1 \mu\text{g g}^{-1}$

Comprimento de Onda / nm	Sem LSBC		Com LSBC	
	CP	CP ± 1	CP	CP ± 1
231,096 nm	$39,9 \pm 0,8$	$42,3 \pm 1,2$	$37,2 \pm 0,9$	$37,6 \pm 1,1$
231,234 nm	$67,4 \pm 3,0$	$92,0 \pm 2,0$	$35,4 \pm 2,4$	$36,7 \pm 1,7$

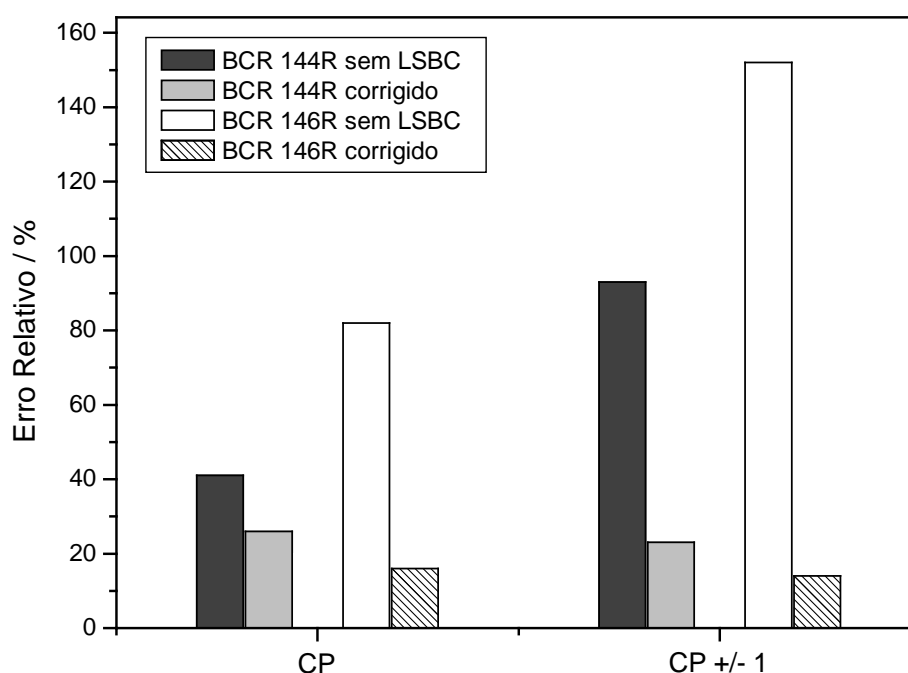


Figura 16. Efeito do modo de avaliação de sinal e da correção por LSBC no erro obtido relativo ao valor certificado para determinação de Ni em 231,234 nm em suspensões de lodo de esgoto

Situação semelhante é observada para análises efetuadas em lodo de esgoto industrial (BCR 146R), mostrados na Tabela 3. Neste caso, foram concordantes os valores encontrados nas análises por HR-CS AAS em comparação com os valores certificados nas análises em 231,096 nm com ambos CP e CP \pm 1 sem LSBC, evidenciando novamente a ausência de interferência espectral por SiO nesta linha analítica. O erro relativo é mais evidente na linha 231,234 nm, conforme mostrado na Figura 16. Neste caso, o erro relativo sem LSBC é de 82% para CP e 152% para CP \pm 1, evidenciando a sobreposição espectral com bandas de SiO. Ao ser efetuada a correção LSBC, o erro se reduz a cerca de 15%, novamente demonstrando a eficiência deste sistema de correção.

Tabela 3. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Ni em suspensão de BCR 146R por HR-CS AAS. Valor certificado: $69,7 \pm 4,0 \mu\text{g g}^{-1}$

Comprimento de Onda / nm	Sem LSBC		Com LSBC	
	CP	CP ± 1	CP	CP ± 1
231,096 nm	$69,2 \pm 1,2$	$74,1 \pm 2,0$	$63,5 \pm 0,7$	$65,4 \pm 1,2$
231,235 nm	$127,1 \pm 3,7$	$176,0 \pm 2,7$	$58,5 \pm 3,7$	$60,2 \pm 2,7$

Foi conduzida a análise de Ni em lodo de esgoto em duas linhas secundárias (231,096 nm e 231,234 nm) devido à grande concentração de Ni presente nas amostras. Em HR-CS AAS, esse tipo de procedimento pode ser conduzido sem que haja prejuízo ao limite de detecção (mostrado na Tabela 4), devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe, o que acarreta em uma elevação na razão sinal/ruído. A linha em 231,096 nm é 1,7 vezes e a linha em 231,235 nm é 4,4 vezes menos sensível que a linha principal de ressonância de Ni, em 232,003 nm. As massas características obtidas são comparáveis com os valores relatados na literatura, e bons limites de detecção foram obtidos, mostrando que as linhas secundárias utilizadas são adequadas ao procedimento proposto.

Tabela 4. Inclinação, coeficiente de correlação linear (R), massa característica (m_0) e limite de detecção (LOD) para determinação de Ni por HR-CS AAS

	231,096 nm		231,235 nm	
	CP	CP ± 1	CP	CP ± 1
Inclinação (s ng^{-1})	0,0914	0,1902	0,03321	0,075164
R	0,9941	0,9945	0,9977	0,9980
m_0 (pg)	48	23	132	58
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,2	0,2	1,0	1,2

Nas determinações de Co em amostras certificadas de lodo de esgoto, os valores obtidos encontram-se próximos aos valores certificados e expostos na Tabela 5, mostrando que a possível sobreposição do sinal atômico por bandas PO é negligenciável. Os valores obtidos são ligeiramente menores que os certificados, o que pode ser atribuído à permanência de analito nas

partículas sólidas em suspensão. Outro possível fator é a presença de NiCl_2 , que favorece a volatilização prematura de Co sob a forma CoCl_2 em baixas temperaturas.¹⁴ Embora esse fator mereça uma análise mais profunda, isso foge ao propósito do trabalho, e maiores detalhes poderão ser obtidos na continuação futura deste trabalho.

Tabela 5. Valores obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) para Co em suspensão de lodo de esgoto certificado por HR-CS AAS

		CP	CP \pm 1
BCR 144R	Certificado		15,0 \pm 0,6
	Obtido	11,4 \pm 0,6	11,2 \pm 0,5
BCR 146R	Certificado		7,39 \pm 0,27
	Obtido	5,3 \pm 0,1	5,1 \pm 0,1

Para a determinação de Co, foi utilizada a linha principal em 240,725 nm para as determinações, resultando em baixo limite de detecção, demonstrando a elevada sensibilidade do método mesmo com a diluição empregada. A massa característica obtida para o Co exposta na Tabela 6 é concordante com valores da literatura.¹³

Tabela 6. Inclinação, coeficiente de correlação linear (R), massa característica (m_0) e limite de detecção (LOD) para determinação de Co por HR-CS AAS

	CP	CP \pm 1
Inclinação (s pg^{-1})	2,5229 $\times 10^{-4}$	5,54196 $\times 10^{-4}$
R	0,99844	0,99841
m_0 (pg)	17	8
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,12	0,11

4. Conclusão

O procedimento de análise de amostras em suspensão por HR-CS AAS mostrou ser simples, prático, pouco dispendioso e sensível para as determinações de Ni e Co, resultando em boa concordância com valores certificados. A estabilidade térmica dos elementos determinados possibilitou o uso de 1100 °C como temperatura de pirólise, eliminando boa parte da matriz, e permitindo uso de padrões aquosos para a calibração do aparelho.

A utilização de correção por mínimos quadrados (LSBC) para bandas SiO mostrou-se muito eficiente para eliminação da interferência espectral, particularmente na linha secundária em 231,234 nm.

Provavelmente este procedimento é extensível a outras amostras em suspensão, e uma investigação sistemática e incisiva sobre a origem e efeito da presença de moléculas causadoras de fundo estruturado será requerida no futuro.

5. Referências Bibliográficas

1. DO VALLE, C.M. (1998). **Impacto Ambiental Urbano: Avaliação física e química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM)**. Manaus, Universidade do Amazonas, 90p. (Dissertação de Mestrado em Ciências do Ambiente).
2. BRAILE, Pedro Marcio. **Despejos industriais**. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1971
3. HAWKES. Stephen J. What is a "Heavy Metal"? **Journal of Chemical Education**, V. 74, n. 11, nov, 1997.
4. BERTHON, W ; CAMARGO, O. A.; **Reciclagem de Lodo de Esgoto na Agricultura** IN : MELO, Itamar Soares de ; SILVA, Célia Maria Maganhotto de Souza; SCRAMIN , Shirlei e SPESSOTO, Andréia (editores). **Biodegradacao**. Jaguariúna, São Paulo , 2001.
5. RAEVA, N. N. ROVINSKI, F. Ya., KONONOV, E Ya. Special Features of the Behavior of Heavy Metals in Various Natural Environments. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 51, n. 4.
6. RAIS: Nickel. Toxicology Summary for Nickel. Capturado em 15/06/2006 On Line Disponível na Internet.
http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/nickel_and_nickel_compounds_c_V1.shtml
7. Bookman Press: Cobalt. Capturado em 27/06/2006. On line. Disponível na Internet. <http://www.bookman.com.au/vitamins/cobalt.html>.
8. BRAILE, Pedro Marcio. **Despejos industriais**. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1971.
9. B. Welz, M. Sperling, **Atomic Absorption Spectrometry**, 3ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 140-142, 202-203, 492, 516.
10. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, Measurements of the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with a linear charge device array, **Spectrochim. Acta Part B**, 1996, 51, 1095-1105.

11. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – what can we expect?. **J. Braz. Chem. Soc.**, 2003, 14, 220-229.
12. B. Welz, D.L.G. Borges, U. Heitmann, **High-resolution continuum-source AAS and its application to food analysis**. In: The Analysis of Chemical Elements in Food: Applications for Atomic and Mass Spectrometry, S. Caroli (ed.), *in press*, 2006.
13. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, **High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
14. S. Akman e G. Döner, Nickel chloride interferences on zinc and cobalt in graphite furnace atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform, **Spectrochimica Acta Part B** 50 (1995) 975-984